

УДК 543.42

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Np-237 В УРАНОВЫХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ПОСЛЕ ОТДЕЛЕНИЯ УРАНА МЕТОДОМ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ОБРАЩЕННОЙ ФАЗОЙ

А.В.Сапрыгин, В.М.Голик, Т.А.Кисель, С.А.Трепачев
ФГУП "Уральский электрохимический комбинат"
624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2

Поступила в редакцию 17 июля 2005 г.

Разработана методика определения Np-237 методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в урановых материалах с предварительным отделением урана методом распределительной хроматографии с обращенной фазой. Изучено хроматографическое поведение нептуния в среде ТБФ – 3 М НСl. Достигнут предел обнаружения Np-237 равный 1,3 нг/г урана.

Сапрыгин Александр Викторович - начальник Центральной заводской лаборатории УЭХК, кандидат технических наук, лауреат Государственной премии РФ.

Область научных интересов: радиометрические и масс-спектрометрические методы анализа урановых материалов и объектов окружающей среды

Голик Василий Михайлович - заместитель начальника ЦЗЛ УЭХК по контрольно-аналитическим работам, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия высокочистых веществ, атомная и атомно-абсорбционная спектрометрия и масс-спектрометрия с ИСП урановых материалов и объектов окружающей среды.

Кисель Татьяна Ароновна - руководитель группы спектрального анализа ЦЗЛ УЭХК.

Область научных интересов: методы атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Трепачев Сергей Александрович - инженер группы спектрального анализа химико-аналитической лаборатории ЦЗЛ УЭХК, аспирант.

Область научных интересов: атомно-эмиссионный и масс-спектрометрический с индуктивно-связанной плазмой анализ урановых материалов.

В настоящее время метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) находит все большее применение для анализа различных объектов, в том числе и для определения содержания радиоактивных примесей в урановых материалах [1, 2].

Наиболее жесткие требования по допустимому содержанию Np-237 предъявляются к низкообогащенному гексафториду урана (ГФУ), предназначенному для производства топлива энергетических реакторов. В зависимости от требований заказчиков, предельное содержание трансурановых элементов в нем может ограничиваться значением 0,2 Бк/г урана, что приблизительно эквивалентно содержанию Np-237 - 8 нг/г урана. Несмотря на принципиальную возможность прямого масс-спектрометрического с ИСП определения Np-237 в урановых материалах чувствительность метода ограничивается изобарным наложением на массу 237 а.е.м. хвоста пика основного изотопа урана на массу 238 а.е.м. Величина вклада со стороны изотопа урана-238 в общий аналитический сигнал на массе 237 а.е.м. определяется изотопической чувствительностью масс-спектрометра. Этот параметр характеризует изменение уровня аналитического сигнала на массах $M+1$ и $M-1$ а.е.м. при наличии на массе M пика с высокой интенсивностью. Для современных моделей

квадрупольных масс-спектрометров с ИСП изотопическая чувствительность со стороны низких масс не хуже чем 10^{-6} . В нашем случае это означает, что фоновый аналитический сигнал на массе 237 а.е.м. будет на 6 порядков величины меньше аналитического сигнала на массе 238 а.е.м. В работе [1] описана методика определения содержания нептуния в растворах азотнокислого уранила на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой типа «ELEMENT» фирмы FINNIGAN MAT без отделения от урановой матрицы. Благодаря применению прибора с двойной фокусировкой и алгоритма учета фона со стороны пика высокой интенсивности на массе 238 а.е.м. удалось достигнуть предела обнаружения Np-237 равного 270 нг/г урана, что недостаточно для решения большинства практических задач. Использование методов предварительного отделения нептуния от урана позволяет снизить предел обнаружения нептуния-237 на несколько порядков.

Выбор метода разделения урана и нептуния

Сведения об устойчивости нептуния в различных валентных состояниях окисления и условиях его стабилизации подробно изложены в работах [3, 4]. Для аналитической практики наибольшее значение имеют валентные формы нептуния IV, V и VI, как наиболее устойчивые. Экстракционная способность нептуния в виде внутрикомплексных соединений уменьшается в ряду валентностей $IV > VI > V$. Учитывая поведение нептуния и урана в различных экстракционных системах, и изменяя валентность нептуния с помощью эффективных восстановителей, удается добиться хорошего разделения этих элементов.

Нептуний можно выделить экстракционным методом с использованием теноилтрифторацетона (ТТА) [5], трибутилфосфата (ТБФ) [6] и ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д-2-ЭГФК) [7]. В методике определения нептуния в ГФУ [5] с альфа-спектрометрическим окончанием предлагается схема выделения, основанная на экстракции нептуния 0,5 М раствором ТТА в ксилоле. Для восстановления и стабилизации нептуния в IV валентном состоянии используется смесь гидроксиламина солянокислого и хлористого железа. Реэкстракцию нептуния из органической фазы проводят 8М азотной кислотой. Аналогичная химическая подготовка проб ГФУ и закиси – окиси урана воспроизведена в методике (ОИ 001.466), разработанной в химико-аналитической лаборатории ЦЗЛ УЭХК для определения содержания нептуния в урановых материалах. Эта методика

предусматривает измерение содержания Np-237 на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой. Методика обладает низкими пределами обнаружения (0,01 нг нептуния/г урана при навеске пробы 5 г по урану), однако операции периодической экстракции и реэкстракции нептуния, упаривания реэкстракта делают ее достаточно трудоемкой и продолжительной.

В настоящее время наибольшее развитие в аналитической химии актиноидов приобрели технически легко осуществимые и высокоэффективные хроматографические методы разделения, что позволяет использовать их в качестве альтернативы методу периодической экстракции. В практике химико-аналитической лаборатории ЦЗЛ для разделения урана и примесей используется метод колоночной распределительной хроматографии с обращенной фазой (отраслевая методика ОИ 001.476). Разделение происходит на колонке, заполненной порошкообразным фторопластом с нанесенным на его поверхность трибутилфосфатом (ТБФ). В работе [8] для разделения урана, нептуния, плутония и тория также применяется аналогичный метод разделения, где в качестве экстрагентов используются неразбавленные ТБФ и ди-два этилфосфорная кислота (Д-2-ЭГФК), нанесенные на инертный носитель (фторопласт-4).

Экспериментальная часть

Для разделения урана и нептуния была использована хроматографическая колонка (длина 500 мм, диаметр 8 мм), заполненная порошкообразным фторопластом с нанесенным на его поверхность неразбавленным трибутилфосфатом. Из литературных данных по экстракции нептуния известно, что нептуний (V) практически не экстрагируется фосфорорганическими соединениями, в том числе и ТБФ [6]. Однако существенная разница в значениях коэффициента распределения урана (VI) и нептуния (V) в системе ТБФ-HCl [8] позволяла надеяться на их эффективное разделение, согласно литературным данным оптимальная среда для разделения урана и нептуния – 3М соляная кислота. В качестве восстановителя решено было использовать гидроксиламин солянокислый, так как он не оказывает существенного влияния на матричный состав проб при последующем МС с ИСП анализе растворов.

В результате была предложена следующая схема определения нептуния в урановых материалах:

- перевод соединений урана в раствор (гидролиз гексафторида урана или растворение навес-

ки закиси-окиси урана в смеси концентрированных азотной и соляной кислот в соотношении 1:3);

- восстановление нептуния VI до нептуния V в солянокислой среде гидроксиламином солянокислым;

- выделение нептуния на экстракционно - хроматографической колонке, заполненной фторопластом, на поверхность которого нанесен неразбавленный ТБФ;

- определение содержания нептуния в элюате на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой.

Выделение нептуния на экстракционно-хроматографической колонке с использованием гидроксиламина солянокислого в качестве восстановителя

Для изучения поведения нептуния при разделении с ураном на хроматографической колонке навеску стандартного образца состава закиси-окиси урана (ОСО 95 685) массой 0,1 г по урану, содержащего $31,5 \pm 0,9$ нг нептуния/г урана ($0,822$ Бк/г урана) растворяли при нагревании на плите в смеси концентрированных азотной и соляной кислот 1:3 до полного растворения пробы. Раствор упаривали досуха, после чего к пробе приливали 3-5 мл смеси содержащей 3М HCL и 1 % гидроксиламина солянокислого. Полученную смесь использовали для растворения сухого остатка пробы, промывания колонки и для разбавления градуировочных растворов.

Раствор пробы переносили в колонку, предварительно промытую 10 мл смеси HCL с гидроксиламином. Пробу элюировали 40 мл той же смеси, собирая отдельно каждые 5 мл (2 свободных объема колонки) элюата. Каждую порцию элюата проанализировали на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой типа X7 производства компании Thermo Elemental, работающем в режиме "Hot Screen". В этом режиме работы между горелкой и индуктором вводится заземленный экран и используются настройки параметров работы ионной оптики, отличные от стандартного режима работы. Применение режима "Hot Screen" позволило значительно повысить чувствительность масс-спектрометра. В стандартном режиме работы масс-спектрометра чувствительность прибора по урану составляет $(50-60) \cdot 10^3$ имп/(сек·мкг/л). Переход в режим "Hot Screen" позволяет увеличить чувствительность до 300000 имп/(сек·мкг/л). Параметры работы масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой в режиме "Hot Screen" приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия работы МС с ICP X 7 Series в режиме Hot Screen для определения нептуния-237

Параметр настройки	Численное значение
Мощность ВЧ-генератора, Вт	1050
Расход плазмообразующего газа, л/мин	13
Расход вспомогательного газа, л/мин	1,1
Расход распыляющего газа, л/мин (инертная система ввода проб, распылитель Burgener MIRA MIST)	0,97
Напряжение на ионных линзах (В):	
-линза-экстрактор	-750
-фокусирующая линза	13,5
-L1	0,5
-L2	-35
-L3	-125
-D1	-37
-D2	-145
-DA	-57
Hexapole Bias	-7,5
Pole Bias	-2
Ширина пика на 10% высоте	0,7 а.е.м

Калибровку прибора производили при помощи растворов, приготовленных последовательным разбавлением образцовых радиоактивных растворов Np-237, поставляемых НПО "Радиевый институт им. В.Г.Хлопина (г. Санкт-Петербург) смесью 3М HCL и 1% гидроксиламина.

Результаты эксперимента показали, что в системе ТБФ- 3М HCL + 1% гидроксиламина достигается количественное выделение нептуния. Аттестованное значение массовой доли Np-237 в отобранной для анализа пробе составляет $(3,15 \pm 0,09)$ нг. Измеренное значение, рассчитанное как среднее арифметическое результатов параллельных определений, составляет $(3,17 \pm 0,22)$ нг. По результатам анализа партий элюата, собранных на выходе из хроматографических колонок была построена кривая элюирования нептуния, приведенная на рис. 1.

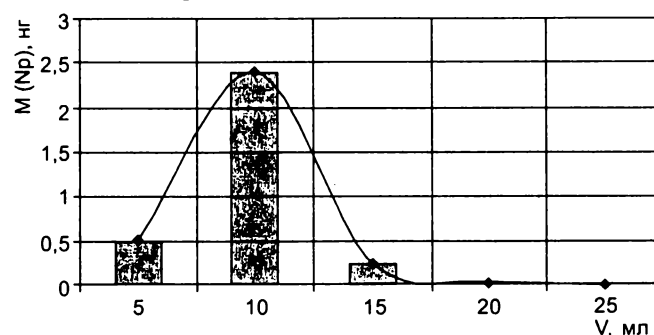


Рис.1. Кривая элюирования нептуния-237 из экстракционно - хроматографической колонки (свободный объем колонки равен 2,5 мл)

Вид кривой элюирования показывает, что для полного выделения нептуния из колонки достаточно собрать 25 мл элюата.

Оценка нижней границы диапазона определяемых содержаний нептуния в закиси-оксида урана

Предел обнаружения Np-237 рассчитанный по 3-сигма критерию по результатам многократных измерений (10 результатов) растворов, содержащих 3М HCl и 1% гидроксилamina и чистых по содержанию урана и нептуния, составил 0,02 нг/л. Однако, при анализе реальных проб урановых материалов нижняя граница диапазона определяемых содержаний нептуния будет зависеть от остаточных количеств урана-238 в элюате. При выбранном нами методе разделения урана и нептуния и используемой навеске массой 100 мг по урану остаточное количество урана в водной фазе может достигать 2 мкг/мл. Измерения интенсивности аналитического сигнала на массе 237 а.е.м. для растворов с различными концентрациями урана и чистых по содержанию нептуния позволили построить зависимость эквивалентной фоновой концентрации от содержания урана в анализируемых растворах, которая приведена на рис.2.

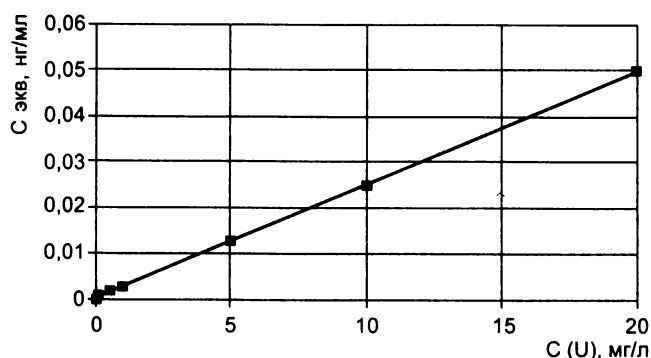


Рис. 2. Зависимость величины эквивалентного фоновой концентрации Np-237 от содержания урана –238 в растворе

Нижняя граница определяемого диапазона Np-237 может быть определена по формуле:

$$D_n = C \times V / M, \quad (1)$$

где D_n - нижняя граница диапазона определяемых содержаний нептуния, нг/г урана; C - фоновая эквивалентная концентрация нептуния на 237 а.е.м., нг/мл (~0,005 нг/мл при концентрации урана в растворе 2 мкг/мл - см. рис. 2); V - объем водной фазы, мл (25 мл); M - масса урана в пробе, г (0,1 г).

Таким образом, нижняя граница диапазона определяемых содержаний нептуния-237 в закиси-оксида урана при навеске пробы массой 0,1 г

составит 1,25 нг/г урана (0,033 Бк/г урана).

Определение содержания нептуния-237 в стандартных образцах закиси-оксида урана

Для проверки работоспособности методики были проанализированы стандартные образцы состава закиси-оксида урана, аттестованные по содержанию нептуния и технологические пробы закиси-оксида урана, содержащие нептуний на уровне нескольких Бк/г урана. Анализ проводился по разработанной методике масс-спектрометрического с индуктивно связанной плазмой определения содержания нептуния-237 в урановых материалах, которая предполагает выполнение следующих операций:

- отбор пробы закиси-оксида урана массой 0,1 г по урану;
- разложение навески пробы при нагревании на плите в смеси концентрированных азотной и соляной кислот в соотношении 1:3;
- упаривание полученного раствора до сухого остатка;
- растворение сухого остатка в 3-5 мл смеси 3М HCl + 1 % $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$;
- перенос полученного раствора в хроматографическую колонку и элюирование нептуния 25 мл смеси 3М HCl + 1 % $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$;
- анализ элюата на МС с ИСП.

Анализ растворов на масс-спектрометре выполняли в условиях, указанных в табл. 1. Для учета возможных помех из-за «наложения хвоста» пика на массе урана-238 на массу нептуния-237 в измерительную процедуру вводили уравнение коррекции:

$$I(^{237}\text{Np}) = I_{237} - 5,3 \cdot 10^{-7} \cdot I(^{238}\text{U}) \quad (2)$$

где $I(^{237}\text{Np})$ - сигнал (скорость счета импульсов) обусловленный содержанием ^{237}Np , имп/с; I_{237} - суммарный сигнал на 237 а.е.м, имп/с; $I(^{238}\text{U})$ - сигнал (скорость счета импульсов) обусловленный содержанием ^{238}U , имп/с; $5,3 \cdot 10^{-7}$ - коэффициент, учитывающий вклад со стороны изотопа урана –238 (изотопическая чувствительность масс-спектрометра).

Результаты анализа стандартных образцов и технологических проб закиси-оксида урана, рассчитанные как среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, приведены в табл.2.

Сравнение результатов, полученных по предложенной методике определения Np-237 методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой после отделения урана методом разделительной хроматографии с обращенной

фазой, с аттестованными значениями в стандартном образце закиси окиси урана и результатами анализов, полученных по другой, аттестованной методике, показали их хорошую сходимость. Это доказывает возможность использования предложенной методики для определения содержания Np-237 в урановых материалах. Методика может быть применена не только для анализа закиси-окиси урана, но и для определения содержания Np-237 в гексафториде урана, после перевода его в раствор при помощи гидролиза. Методика

обладает рядом преимуществ перед другими методами определения Np-237 в урановых материалах: простота реализации хроматографического разделения урана и нептуния, использование малых навесок урана. Следует отметить, что предложенный упрощенный способ количественного выделения нептуния является лишь одним из многочисленных вариантов использования хроматографических методов для разделения актиноидов.

Таблица 2

Результаты определения Np- 237 в стандартных образцах и технологических пробах закиси-окиси урана

Образец	Аттестованное значение содержания Np-237, Бк/г урана	Результаты анализа по предложенной методике, Бк/г урана	Результаты анализа по ОИ 001.466-99, Бк/г урана
ОСО 95 684 -99	$0,0872 \pm 0,0023$	$0,087 \pm 0,009$	-
ГСО 8181-2002 (СОУ Np-3)	$0,0776 \pm 0,0013$	$0,078 \pm 0,008$	-
Техн. проба -1	-	$1,49 \pm 0,13$	$1,46 \pm 0,15$
Техн. проба -2	-	$1,13 \pm 0,11$	$1,1 \pm 0,1$
Техн. проба -3	-	$0,97 \pm 0,07$	$0,9 \pm 0,1$
Техн. проба -4	-	$0,28 \pm 0,03$	$0,27 \pm 0,03$

ЛИТЕРАТУРА

- Mitterrand B. Determination of Technetium-99, Neptunium-237 and Isotopes of Thorium in Uranil Nitrate Solution from a Reprocessing Plant Using Double – Focussing ICP-MC / B.Mitterrand, P.Leprovost, J.Delauney // Application of ICP-MS to Radionuclide Determination : Second Volume, 1998.
- Vance D.E. Neptunium determination by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) / D.E.Vance, V.F.Belt, T.J.Oatts, D.K.Mann // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (Aug 1998) V.234. № 1-2. P.143-146.
- Михайлов В.А. Аналитическая химия нептуния. Серия: "Аналитическая химия элементов". М.: Наука, 1971.
- Марченко В.И. Кинетика окислительно-восстановительных реакций U, Pu и Np в растворах ТБФ. Реакции нептуния и плутония с органическими восстановителями: определение конечных валентных форм и оценка скоростей реакций / В.И.Марченко, В.С.Колтунов, О.А.Савилова, Г.И.Журавлева // Радиохимия, 2001. Т. 43. Вып.3. С.246.
- Annual Book of ASTM Standards, 2001. V.12.01. С.761 – 96.
- Леваков Б.Н. Методы аналитического контроля в производстве трансплутониевых элементов, гранулированного ядерного уран-плутониевого топлива и радиоэкологическом мониторинге. Дис. ...док. хим. наук. Димитровград, 1999.
- Землянухин В.И. О комплексообразовании нитратов трансураниевых элементов с нейтральными фосфорорганическими соединениями / В.И.Землянухин, Г.П.Савоскина, М.Ф.Пушленков // Радиохимия, 1964. Т.6. Вып.6. С.714.
- Ушатский В.Н. Исследования по количественному выделению тория, урана, нептуния и плутония из сложных радиохимических смесей / В.Н.Ушатский, Л.Д.Преображенская, В.Б.Колычев, Е.С.Гугель // Радиохимия, 2001. Т.34. Вып.3. С.124.

* * * * *

DETERMINATION OF NP-237 IN URANIUM MATERIALS BY ICP-MS AFTER SEPARATION OF THE URANIUM BY REVERSED PHASE DISTRIBUTION CHROMATOGRAPHY

A.V. Saprygin, V.M. Golik, T.A. Kisel, S.A. Trepachev

A technique of Np-237 detection by ICP- MS method in uranium substances with preliminary uranium isolation by reversed phase partition chromatography has been developed. The chromatographic behaviour of Np in TBP – 3M HCl medium. The detection limit of Np-237 equal to 1,3 ng/g U is achieved.